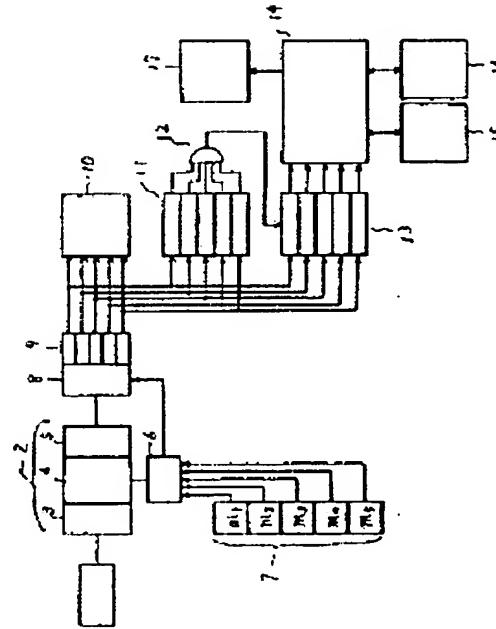


QUALITATIVE ANALYZING METHOD USING MASS SPECTROMETER

Patent number: JP63108260
Publication date: 1988-05-13
Inventor: KOBAYASHI TSUTOMU
Applicant: JEOL LTD
Classification:
- international: G01N27/62; H01J49/28
- european:
Application number: JP19860253485 19861024
Priority number(s): JP19860253485 19861024

[Report a data error here](#)**Abstract of JP63108260**

PURPOSE: To identify even an extremely small amount of component by utilizing an SIM method, and storing the output signal intensity values of respective selected channels when all output signals of the selected channels exceed a threshold level and retrieving a simple library data base. **CONSTITUTION:** The ion heating voltage or analytical magnetic field intensity at an ion source 1 is switched repeatedly in plural stages to monitor only ions with different mass charge ratios of plural predetermined channels on a time- sharing basis. This selective ion monitoring (SIM) method is employed to judge that a specific component appears when the output signals of all the channels exceed the threshold level, and the output signal intensity values of the respective channels at the time are stored as a kind of spectrum. Then, the library data base 15 generates as to the mass charge ratios and intensity ratios of the respective channels previously is retrieved according to the stored output signal intensity values and the mass charge ratios of the respective channels. Consequently, even an extremely small amount of component can be identified.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-108260

⑬ Int.Cl.
G 01 N 27/62
H 01 J 49/28

識別記号
C - 7363-2G
D - 7363-2G
6680-5C

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月13日
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 質量分析装置を用いた定性分析方法

⑯ 特願 昭61-253485

⑰ 出願 昭61(1986)10月24日

⑱ 発明者 小林 勉 東京都昭島市中神町1418番地 日本電子株式会社内

⑲ 出願人 日本電子株式会社 東京都昭島市武藏野3丁目1番2号

明細書

1. 発明の名称

質量分析装置を用いた定性分析方法

2. 特許請求の範囲

選択イオンモニター法により予め定めた複数チャンネルの異なる質量電荷比のイオンをタイムシェアリングでモニターすると共に、モニター出力として得られる各チャンネルの出力信号を予め定めたスレッショルドレベルと比較し、全チャンネルの出力信号がスレッショルドレベルを超えた時刻における各チャンネルの出力信号強度情報を記憶し、該出力信号強度情報と各チャンネルの質量電荷比に基づき、予め各チャンネルの質量電荷比と強度比について作成したライブラリーデータベースを検索するようにしたことを特徴とする質量分析装置を用いた定性分析方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は質量分析装置を用いた定性分析方法に関し、特に選択イオンモニター法を利用すること

により、感度のすぐれた定性分析を行なうことのできる分析方法に関する。

[従来技術]

ガスクロマトグラフ (GC) と質量分析装置 (MS) を結合した GCMS が広く普及している。この GCMS は、混合物試料を GC によって各成分に分離展開し、この分離された各成分を順次 MS へ導入すると共に、MS において繰返し質量検出を行ない、得られた質量スペクトルデータに基づき、例えば特定の質量範囲に含まれるイオン強度の時間的変化を示す RIC (リコンストラクテッド・イオン・クロマトグラム) 等を求めている。

第5図は RIC を説明するための図であり、一定閾値で測定された質量スペクトル S₀, S₁, S₂, S₃, ... が時間 t - 質量電荷比 m/z 平面上に並べられ、各スペクトル中に含まれるイオンの組合をプロットした曲線として RIC が得られる。そして、RIC は表示装置の画面上に横軸を時間軸として表示される。

ところで、GCMSを用いて多成分混合物中の特定成分を同定する場合、従来は試料を注入してからRICにピークとして出現するまでの保持時間（リテンションタイム）に着目したり、更にそのピークが出現した時の質量スペクトルをライブラリーサーチすることにより、その特定成分を決定している。

【発明が解決しようとする問題】

ところが、このような従来の方法では、RICにピークとして現われないような微量成分は見逃されてしまうため、ある程度以上の濃度で存在する試料成分しか同定することができなかつた。

本発明は上述した点に鑑みてなされたものであり、選択イオンモニター法をライブラリーサーチと組みつけることにより、RICにピークとして現われないような微量成分であっても同定するとのできる定性分析方法を提供することを目的としている。

【問題点を解決するための手段】

この目的を達成するため、本発明の定性分析方

法は、選択イオンモニター法により予め定めた複数チャンネルの異なる質量電荷比のイオンをタイムシェアリングでモニターすると共に、モニター出力として得られる各チャンネルの出力信号を予め定めたスレッショルドレベルと比較し、全チャンネルの出力信号がスレッショルドレベルを超えた時期における各チャンネルの出力信号強度情報を記憶し、該出力信号強度情報と各チャンネルの質量電荷比に基づき、予め各チャンネルの質量電荷比と強度比について作成したライブラリーデータベースを検索するようにしたことを特徴としている。

【実施例】

以下、図面を用いて本発明の一実施例を詳説する。

第1図は本発明にかかる定性分析方法を実施するための質量分析装置の一例を示す概略図である。図において1はGC、2はイオン源3、分析場4。検出部5より構成されるMS、6は磁場電離、7は質量電荷比を5チャンネル設定するための設定部、8はタイムシェアリングされている5チャンネルの出力信号を分離して取出すための復調部、9はA-D変換器、10は5チャンネルの出力信

特開昭63-108260(2)

号は、選択イオンモニター法により予め定めた複数チャンネルの異なる質量電荷比のイオンをタイムシェアリングでモニターすると共に、モニター出力として得られる各チャンネルの出力信号を予め定めたスレッショルドレベルと比較し、全チャンネルの出力信号がスレッショルドレベルを超えた時期における各チャンネルの出力信号強度情報を記憶し、該出力信号強度情報と各チャンネルの質量電荷比に基づき、予め各チャンネルの質量電荷比と強度比について作成したライブラリーデータベースを検索するようにしたことを特徴としている。

【作用】

本発明においては、イオン源におけるイオン加速電圧又は分析磁場強度を複数段階に段返しステッピングすることにより、予め定めた複数チャンネルの異なる質量電荷比のイオンのみをタイムシェアリングでモニターする、所謂選択イオンモニター (selected ion monitoring : SIM) 法を採用し、全チャンネルの出力信号がスレッショ

ドレベルを超えた時に特定成分が出現したと判断し、その時刻における各チャンネルの出力信号強度を一種のスペクトルとして記憶する。そして、予め各チャンネルの質量電荷比と強度比について作成したライブラリーデータベースを、上記記憶した出力信号強度と各チャンネルの質量電荷比に基づいて検索するようにしており、感度的にすぐれているSIM法の特徴を生かして微量成分の定性分析を行なうことができる。

上述の如き構成において、多成分混合試料中に特定物質Aが存在するか否かを判定する場合、オペレータは例えば第2図に示すように予め知られているその物質Aの質量スペクトル中の、物質Aに特有の5つのピークを選択し、その5つのピークの質量電荷比m₁～m₅を設定部7に設定する。この物質には多数の異性体A₁～A_nが存在し、

各異性体の質量スペクトルには $m_1 \sim m_5$ のピークが存在するが、その5つのピークの強度比は次表に示すようにすべて異なるものとする。

異性体	強 度 比				
	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5
A ₁	0.5	0.3	1	0.6	0.8
A ₂	0.4	1	0.6	0.7	0.9
•					
•					
•					
A _n	0.2	0.5	0.6	1	0.7

データ処理装置14は、多数の物質の質量スペクトルが検索可能に登録されているライブラリーデータベース15に予備検索を施し、上記質量電荷比 $m_1 \sim m_5$ をスペクトルピークとして持つ物質のデータを抜出して簡易ライブラリーデータベース16を作成する。このデータベース16には、上記異性体 A₁ ~ A_n をはじめとするごく限られた数の物質のスペクトルデータのみが抜出されることになる。

のタイミングで一致パルスが発生する。レジスタ13はこの一致パルスに基づいて、その時点の5チャンネルの出力信号強度 $d_1 \sim d_5$ を取込んで保持する。

そして認定後（あるいは認定継続中でもかまわないが）、データ処理装置14は、このレジスタ13に保持された5チャンネルの出力信号強度データを読み込み、このデータを各チャンネルの設定質量電荷比と (m_1, d_1), (m_2, d_2), ..., (m_5, d_5) のように対応させた検索スペクトルデータとして保持すると共に、この検索スペクトルデータに基づいて前記簡易ライブラリーデータベース16内のスペクトルデータを検索し、一致度が高いものを探し出す。例えば $d_1 : d_2 : d_3 : d_4 : d_5$ が $0.4 : 1 : 0.6 : 0.7 : 0.9$ であれば上記時刻 t に異性体 A₂ が出現したものと判定され、この判定結果はプリンタ17によって印字出力される。

尚、レジスタ13を複数用意しておき、AND回路12から一致パルスが出力されるたびに、そ

特開昭63-108260(3)

そして、GC1に対象となる多成分混合試料をインジェクトし、MS2の動作を開始させると、磁場電磁6は分析由来の強度を第3図に示すように m_1 に対応する強度 B (m_1) から m_5 に対応する強度 B (m_5) までステップ的に変化させ、このステップ変化を充分に短い周期で繰返す。検出器8は、検出部5から得られる検出信号を上記ステップ変化に同期して復調（分離）するため、その5つの出力チャンネルからは $m_1 \sim m_5$ のイオンの強度の時間的変化を示す信号が得られる。この5チャンネルの出力信号をプロッタ10によりプロットすれば、例えば第4図(a)に示すようなマスクランゲンメントグラムが得られることになる。

比較器11は、5チャンネルの出力信号を適宜設定したスレッシュホールドレベルと比較し、AND回路12はその5チャンネルの比較結果のAND出力を求めるため、AND回路12からは、5チャンネルの出力信号が全てスレッシュホールドレベルを越えた時、例えば第4図(b)における時刻 t

の時点の出力信号強度を順次異なるレジスタに取込んで行くようすれば、1回の測定で $m_1 \sim m_5$ のピークを持つ成分が複数出現しても対応できる。

又、予め設定するピークの数は5本に限らず何本でも良いことは言うまでもない。

更に、上記実施例では検索結果をプリンタによって出力したが、例えばフラグメントグラムをCRT表示装置で表示するような場合には、そのCRT画面に同時に表示するようにしても良い。

更に、上記実施例では磁場強度のスイッチングによるSIM法を用いたが、イオン加速電圧のスイッチングによるSIM法を用いても良いことは言うまでもない。ただし、その場合には、加速電圧の変化（スイッチング）に伴い、質量電荷比が大きい程強度が低下する傾向が出て来るため、検索を行う前にそれを補正する必要がある。

〔効果〕

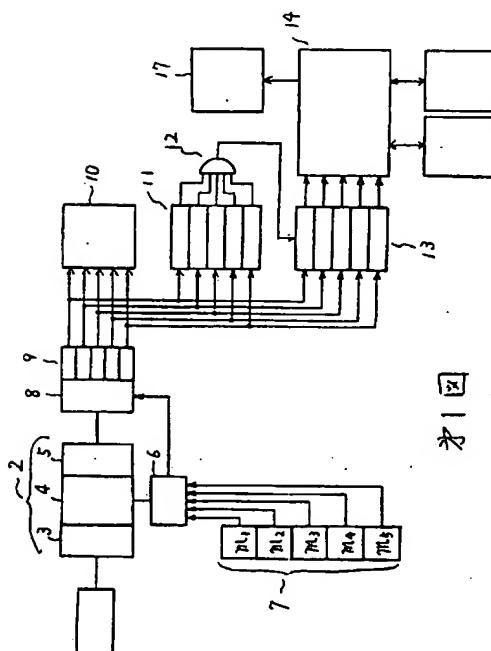
以上詳述した如く、本発明では、予め選択された質量電荷比のイオンのみを時分割的にモニター

するため測定感度の高いS I M法を利用し、選択した複数チャンネルの出力信号が全てスレッシュホールドレベルを越えた時点の各チャンネルの出力信号強度を記憶して簡易ライブラリーデータベースを検索するため、R I Cに基づいてライブラリ検索を行う従来では不可能であった微量成分についても同定できる定性分析方法が実現される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる定性分析方法を実施するための質量分析装置に一例を示す概略図、第2図は質量スペクトルの一例を示す図、第3図は分析強度変化を説明するための図、第4図はフラグメントグラムを説明するための図である。

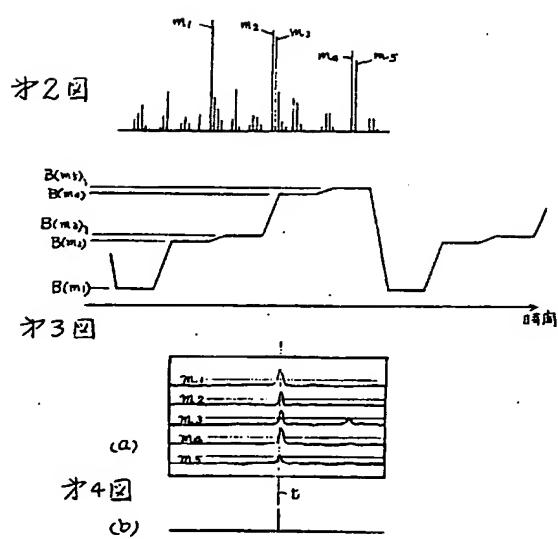
1 : GC	2 : MS
3 : イオン源	4 : 分析場
5 : 検出部	6 : 磁場倍率
7 : 設定部	8 : 復調部
9 : A-D 変換器	10 : プロッタ
11 : 比較器	12 : AND 回路



特開昭63-108260(4)

- 13 : レジスター
- 14 : データ処理装置
- 15 : ライブライーデータベース
- 16 : 開放ライブライーデータベース
- 17 : プリンタ

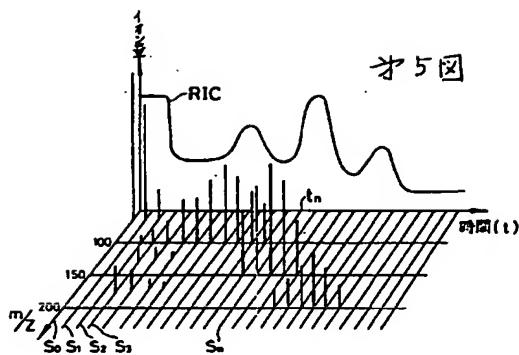
特許出願人　日本電子株式会社



特開昭63-108260(5)

モニタ用補正図 (方式)

昭和62年2月2日



特許庁長官印

1. 事件の表示

昭和61年特許願第253485号

2. 発明の名称

質量分析装置を用いた定性分析方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京港昭島市中神町1418番地
(TEL 0425(43) 1165)

名称 (427) 日本電子株式会社

代表者 伊藤一夫



4. 補正命令発送の日付

昭和62年1月27日

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の部



6. 補正の内容

1) 明細書第11頁第13行を以下の通り補正す

る。

「4図はフラグメントグラムを説明するための図、
第5図はR I Cを説明するための図で」

以上